



Docket No.: MUH-12757

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313 20231.

By: 

Date: February 6, 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applic. No. : 10/669,072  
Applicant : Matthias Kroenke, et al.  
Filed : September 23, 2003  
Title : Method for Fabricating Ferroelectric Memory Cells  
Docket No. : MUH-12757  
Customer No.: 24131

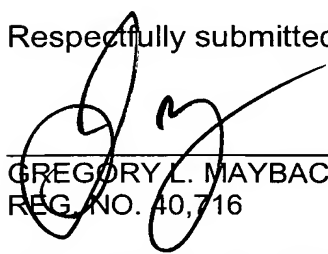
CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop: Missing Parts  
Hon. Commissioner for Patents,  
Alexandria, VA 22313-1450  
Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119, based upon the German Patent Application 101 14 406.7 filed March 23, 2001.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
GREGORY L. MAYBACK  
REG. NO. 40,716

Date: February 6, 2004

Lerner and Greenberg, P.A.  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100  
Fax: (954) 925-1101

/av

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 14 406.7

**Anmeldetag:** 23. März 2001

**Anmelder/Inhaber:** Infineon Technologies AG, München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen

**IPC:** H 01 L 21/8247

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Wehner

# MÜLLER & HOFFMANN – PATENTANWÄLTE

European Patent Attorneys – European Trademark Attorneys

Innere Wiener Strasse 17  
D-81667 München

Anwaltsakte: 10807

Ho/Ant/kv

Anmelderzeichen: 200022362  
2000 E 22360 DE

23.03.2001

**Infineon Technologies AG**  
St.-Martin-Strasse 53

81669 München

---

**Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen**

---

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ferro-  
elektrischer Speicherzellen nach dem Stack-Prinzip, wobei  
zwischen einer unteren Kondensatorelektrode eines Speicher-  
kondensators und einem darunter gebildeten leitenden Plug,  
der zur elektrischen Verbindung dieser Kondensatorelektrode  
10 mit einer Transistorelektrode eines in oder auf einem Halb-  
leiterwafer gebildeten Auswahltransistors dient, eine Haft-  
schicht und über der Haftschrift eine Sauerstoffdiffusions-  
barriere gebildet und, nachdem das Ferroelektrikum  
abgeschieden wurde, einem RTP-Schritt in einer Sauerstoff-  
15 atmosphäre unterworfen werden. Bei nach dem Stack-Zellen-  
Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicherzellen werden  
typischerweise Transistoren in oder auf einem Halbleiter-  
wafer hergestellt. Anschließend wird ein Zwischenoxid abge-  
schieden. Auf diesem Zwischenoxid werden die ferroelektri-  
20 schen Kondensatormodule hergestellt. Die Verbindung zwischen  
den ferroelektrischen Kondensatormodulen und den  
Transistoren wird durch einen Plug erreicht, der sich beim  
Stack-Zellen-Prinzip unmittelbar unter dem Kondensatormodul  
befindet.

25 Zur Konditionierung der ferroelektrischen Schicht des ferro-  
elektrischen Kondensatormoduls ist es erforderlich, eine  
Temperung (Ferro Anneal) in einer Sauerstoffatmosphäre bei  
Temperaturen von bis zu 800°C durchzuführen. Bei diesem  
30 Ferro Anneal muss der Plug, der meist aus Polysilizium oder  
Wolfram besteht, vor Oxidation geschützt werden, da  
andernfalls die elektrische Verbindung zwischen der unteren  
Kondensatorelektrode und dem Transistor irreversibel  
unterbrochen wird. Außerdem sollen Reaktionen zwischen den  
35 Elektroden, dem Ferroelektrikum und dem Plug vermieden

werden, sofern sie die Funktionalität des Chips beeinträchtigen.

Alle zur Zeit kommerziell erwerblichen Produkte mit ferroelektrischen Schichten sind nach dem Offset-Zellen-Prinzip aufgebaut und haben eine Integrationsdichte von nur wenigen Kilobit bis hin zu einem Megabit.

Um den Plug bei einem nach dem Stack-Zellen-Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicher vor Oxidation zu schützen, wurden Schichtsysteme eingeführt, die aus einer Sauerstoffdiffusionsbarriere und einer darunterliegenden Haftschrift bestehen. Allerdings bereitet es große Schwierigkeiten, die Oxidation dieser Sauerstoffdiffusionsbarriere und vor allem der darunterliegenden Haftschrift und des Plugs aus Poly-Silizium oder Wolfram bzw. deren Oberfläche von der Seite her bei dem Ferro Anneal zu verhindern.

Von den Erfindern durchgeführte Experimente bei Prototypen haben gezeigt, dass bei dem Ferro Anneal in der Haftschrift, die aus Titan bestand, konkurrierende Prozesse abliefen.

Die beiliegende Fig. 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen Abschnitt einer nach dem Stack-Zellen-Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicherzelle. Gezeigt ist ein durch eine Zwischenoxidschicht 7 (TEOS) führender Plug 1 zum Beispiel aus Polysilizium, ein unmittelbar darüberliegender unterer Teil 2 einer Haftschrift zum Beispiel aus  $\text{TiSi}_2$ , ein darüberliegender oberer Teil 3 der Haftschrift, zum Beispiel aus Ti, ein unterer Teil 4 der Sauerstoffdiffusionsbarriere zum Beispiel aus Ir und darüber ein zweiter Teil 5 der Sauerstoffdiffusionsbarriere, zum Beispiel aus  $\text{IrO}_2$ . Über diesem oberen  $\text{IrO}_2$ -Abschnitt 5 der Sauerstoffdiffusionsbarriere liegt die untere Kondensatorelektrode 6, die zum Beispiel aus Pt besteht. In

Fig. 1 sind durch stark gezeichnete, schwarz ausgefüllte Pfeile die beim Ferro Anneal von der Seite her stattfindende Oxidation und durch nicht ausgefüllte Pfeile die gleichzeitige TiSi-Ir-Bildung in der Haftschrift 2, 3 angedeutet. Ein mit II bezeichneter Kreis umrahmt einen Ausschnitt, von dem Details in den Fig. 2a und 2b dargestellt sind, um die es in der nachfolgenden Beschreibung geht. Die in den Fig. 2a und 2b schematisch dargestellten Prozesse und Ausbildungen resultieren aus von den Erfindern hergestellten TEM-Aufnahmen (TEM = Transmissions-Elektronenmikroskop). Fig. 2a zeigt wiederum mit einem stark gezeichneten Pfeil die von der Seite her stattfindende Oxidation der Haftschrift 2, 3. Dabei bildet sich von der Seite her ein isolierender TiSi-O-Bereich 10. Durch nicht geschwärzte Pfeile ist die von oben und unten her stattfindende Silizidierung, nämlich die TiSi-Ir-Bildung dargestellt. In Fig. 2a hat die Bildung der leitfähigen TiSi-Ir-Schicht schneller stattgefunden als die Bildung der isolierenden TiSi-O-Schicht 10 von der Seite her.

Dagegen hat sich in Fig. 2b der isolierende TiSi-O-Bereich 10 von der Seite her auf der ganzen Breite des Plugs 1 gebildet, und letzterer hat keine elektrische Verbindung mehr zur unteren Elektrode 6 des ferroelektrischen Kondensators.

Somit zeigt sich, dass es trotz der Ir/IrOx-Abdeckung der Ti-Haftschrift einen Sauerstoffdiffusionspfad entlang der Grenzfläche IrOx/TEOS gibt, der die Haftschrift 2 aufoxidieren kann.

Bei den von den Erfindern durchgeführten Experimenten hat sich herausgestellt, dass die Geschwindigkeit, in der die TiSi-O-Bildung von der Seite her vorgeht und die gleichzeitige TiSi-Ir-Bildung von oben und unten abhängig sind von der Temperatur, bei der diese Reaktionen erfolgen.

5 Mit Hilfe eines RTP-Schritts (RTP = Rapid Thermal Processing) in Sauerstoff ist es möglich, die TiSi-Ir-Bildung von oben und unten in der Haftschrift gegenüber der TiSi-O-Bildung von der Seite her zu beschleunigen.

10 Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von nach dem Stack-Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicherzellen so anzugeben, dass zu einer vorgegebenen Dicke der Ti-Haftschrift eine zugehörige ideale RTP-Temperatur gefunden werden kann, bei der das Schichtsystem leitfähig bleibt.

15 Gemäß einem wesentlichen Aspekt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass folgende Schritte ausgeführt werden:

- (A) Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Material der Haftschrift in Abhängigkeit von der Temperatur;
- 20 (B) Ermittlung der Silizidierungsgeschwindigkeit und des Diffusionskoeffizienten von Silizium in dem Material der Haftschrift in Abhängigkeit von der Temperatur, und
- (C) Berechnung eines optimalen Temperaturbereichs für den RTP-Schritt aus den zuvor ermittelten beiden Diffusionskoeffizienten für eine vorgegebene Schichtdicke und  
25 Schichtbreite des Schichtsystems aus Haftschrift und Sauerstoffdiffusionsbarriere, so dass während des RTP-Schritts die Silizidierung der Haftschrift schneller abläuft als ihre Oxidation.

30

Bei der Erfindung wird die Oxidationsgeschwindigkeit der Haftschrift und daraus der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Material der Haftschrift, zum Beispiel Titan, abhängig von der Temperatur bestimmt. Ebenfalls wird die  
35 Geschwindigkeit bei der Bildung einer TiSi-Ir-Schicht aus einer Titanschicht und daraus der zugehörige

Diffusionskoeffizient abhängig von der Temperatur bestimmt. Dann kann man bei einer vorgegebenen Titan-Schichtdicke mit Hilfe der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten und der Oxidationsgeschwindigkeiten die optimale Temperatur be-  
rechnen, die erforderlich ist, damit die TiSi-Ir-Bildung  
schnell genug abläuft, das heißt schneller als die  
gleichzeitige Bildung der isolierenden TiSi-O-Bereiche, um  
die Leitfähigkeit des Schichtsystems zu erhalten.

Die Erfindung gibt eine Formel an, mit der der optimale Temperaturbereich bzw. die optimale Temperatur für den RTP-Schritt berechnet werden kann:

$$\frac{(d_{BARR})^2}{D_{Silizium}} < \frac{(b_{BARR})^2}{D_{Sauerstoff}}, \quad (1)$$

In der Beziehung (1) geben der linke Term die Zeitdauer bis zur Durchsilizidierung der Haftschrift und der rechte Term die Zeitdauer bis zur Durchoxidierung der Haftschrift,  $d_{BARR}$  die Schichtdicke des Systems aus der Sauerstoffdiffusionsbarriere und der Haftschrift derselben,  $b_{BARR}$  die halbe Schichtbreite,  $D_{Silizium}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Silizium und  $D_{Sauerstoff}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Material der Haftschrift an.

In der nachfolgenden Beschreibung wird ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens Bezug nehmend auf die Zeichnung näher beschrieben.

Die Zeichnungsfiguren zeigen im einzelnen:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch einen Abschnitt einer nach dem Stack-Zellen-Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicherzelle,



die die beim RTP-Schritt ablaufenden konkurrierenden Vorgänge veranschaulicht (bereits beschrieben);

5 Fig. 2a und 2b Details des Ausschnitts II von Fig. 1 die jeweils einen zu einer funktionierenden elektrischen Verbindung (a) und einen durch Oxidation der Haftschrift zu einer Unterbrechung der leitenden Verbindung  
10 führenden Prozess (b) veranschaulichen, und

Fig. 3 einen Abschnitt durch eine nach dem Stack-Zellen-Prinzip aufgebaute funktionierende ferroelektrische Speicherzelle ähnlich wie  
15 Fig. 1 zur Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Während die Fig. 1, 2a und 2b bereits erläutert wurden, zeigt Fig. 3, die ähnlich wie Fig. 1 einen Querschnitt durch  
20 einen Abschnitt einer nach dem Stack-Zellen-Prinzip aufgebauten ferroelektrischen Speicherzelle zeigt, die für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlichen Größen. Diese Größen sind die Dicke  $d_{BARR}$  des Schichtsystems aus Haftschrift 2, 3 und Sauerstoffdiffusionsbarriere 4, 5,  $b_{BARR}$  die halbe  
25 Breite dieses Schichtsystems,  $D_{Sauerstoff}$  (stark gezeichneter Pfeil) den (temperaturabhängigen) Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Material der Haftschrift 2, 3 und  $D_{Silizium}$  (stark gezeichneter Pfeil von unten) den (temperaturabhängigen) Diffusionskoeffizienten von Silizium, der für  
30 die Silizidierung der Haftschrift 2, 3 maßgeblich ist.

In der Beziehung

$$\frac{(d_{BARR})^2}{D_{Silizium}} < \frac{(b_{BARR})^2}{D_{Sauerstoff}}, \quad (1)$$

gibt der linke Term die Zeit an bis zur Durchsilizidierung der Haftschrift und der rechte Term die Zeit bis zur Durchoxidierung derselben.

- 5 Wie erwähnt gibt  $D_{\text{Silizium}}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Silizium und  $D_{\text{Sauerstoff}}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff entlang einer bestimmten Grenzfläche an. Die Quotienten  $d/D$  bzw.  $b/D$  ergeben einheitenmäßig Zeiten. Aus den bei einer bestimmten Spezies in einer bestimmten Matrix bei einer bestimmten Temperatur ermittelten Diffusionskoeffizienten und den in Fig. 3 angegebenen Abmessungen, d.h. der Schichtdicke  $d_{\text{BARR}}$  und der halben Schichtbreite  $b_{\text{BARR}}$ , gibt die obige Beziehung die Bedingung für das Herstellen einer funktionierenden
- 10 Barriere an. Bei einer bestimmten Temperatur, wobei  $D$  eine Funktion der Temperatur ist, und gewählten Abmessungen  $b$  und  $d$  muss die Zeit für die Silizidierung (linker Term) kleiner sein als die Zeit für die Oxidation (rechter Term).
- 15
- 20 Bei einem beispielhaft durchgeführten Herstellungsprozess wurde zunächst ein RTP-Schritt (nach der Topelektrodenstrukturierung) bei  $800^{\circ}\text{C}$  15 Sekunden in Sauerstoff und anschließend der Ferro-Anneal in  $\text{O}_2$  bei einer Temperatur von etwa  $675^{\circ}\text{C}$  15 Minuten lang ausgeführt. Bei gemäß diesem
- 25 Herstellungsverfahren hergestellten ferroelektrischen Speicherzellen vorgenommene TEM-Aufnahmen ergaben, dass die von der Seite her gebildeten  $\text{TiSi-O}$ -Bereiche so klein waren, dass sie die leitende Verbindung des Polysiliziumplugs mit der unteren Kondensatorelektrode über die Haftschrift und
- 30 die Sauerstoffdiffusionsbarriere nicht unterbrechen konnten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen nach dem Stackprinzip, wobei zwischen einer unteren Kondensatorelektrode (6) eines ferroelektrischen Speicherkondensators und einem darunter gebildeten leitenden Plug (1), der zur elektrischen Verbindung dieser Kondensatorelektrode (6) mit einer Transistorelektrode eines in oder auf einem Halbleiterwafer gebildeten

Auswahltransistors dient, eine Haftschrift (2, 3) und über der Haftschrift eine Sauerstoffdiffusionsbarriere (4, 5) gebildet und nach der Bildung des Ferroelektrikums einem RTP-Schritt in einer Sauerstoffatmosphäre unterworfen werden, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

(A) Ermittlung der Oxidationsgeschwindigkeit der Haftschrift (2, 3) und des Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Sauerstoff}}(T)$ ) von Sauerstoff im Material der Haftschrift (2, 3) in Abhängigkeit von der Temperatur (T);

(B) Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Silizium}}(T)$ ) von Silizium in dem Material der Haftschrift (2, 3) in Abhängigkeit von der Temperatur und

(C) Berechnung eines optimalen Temperaturbereichs für den RTP-Schritt aus den zuvor ermittelten beiden Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Sauerstoff}}(T)$  und  $D_{\text{Silizium}}(T)$ ) für eine vorgegebene Schichtdicke ( $d_{\text{BARR}}$ ) und Schichtbreite ( $b_{\text{BARR}}$ ) des Schichtsystems aus Haftschrift und Sauerstoffdiffusionsbarriere, so dass während des RTP-Schritts die Silizidierung der Haftschrift schneller abläuft als ihre Oxidation.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftschrift (2, 3) von dem RTP-Schritt aus einer unteren Schicht (2) aus  $\text{TiSi}_2$  und einer unmittelbar darüberliegenden Schicht (3) aus Ti besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Sauerstoffdiffusionsbarriere (4, 5) vor dem RTP-  
Schritt aus einer unteren Schicht (4) aus Ir, die direkt  
5 über der oberen Ti-Schicht (3) der Haftschrift liegt und  
einer die untere Schicht (4) der  
Sauerstoffdiffusionsbarriere unmittelbar bedeckenden oberen  
Schicht (5) aus  $\text{IrO}_2$  besteht.

10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass der optimale Temperaturbereich für den RTP-Schritt aus  
folgender Beziehung berechnet wird:

15 
$$\frac{(d_{\text{BARR}})^2}{D_{\text{Silizium}}} < \frac{(b_{\text{BARR}})^2}{D_{\text{Sauerstoff}}},$$

worin der linke Term eine Zeitdauer bis zur Durchsilizidie-  
rung der Haftschrift und der rechte Term eine Zeitdauer bis  
zur Durchoxidierung der Haftschrift (2, 3),

20  $d_{\text{BARR}}$  die Schichtdicke des Schichtsystems aus Haftschrift und  
Sauerstoffdiffusionsbarriere,

$b_{\text{BARR}}$  die halbe Schichtbreite des Schichtsystems aus Haft-  
schrift und Sauerstoffdiffusionsbarriere,

$D_{\text{Silizium}}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von  
25 Silizium und

$D_{\text{Sauerstoff}}$  den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von  
Sauerstoff im Material der Haftschrift (2, 3) angeben.

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ferroelektrischer Speicherzellen nach dem Stackprinzip, wobei zwischen einer unteren Kondensatorelektrode (6) eines Speicherkondensators und einem darunter gebildeten leitenden Plug (1), der zur elektrischen Verbindung dieser
- 10 Kondensatorelektrode (6) mit einer Transistorelektrode eines in oder auf einem Halbleiterwafer gebildeten Auswahltransistors dient, eine Haftschrift (2, 3) und über der Haftschrift eine Sauerstoffdiffusionsbarriere (4, 5) gebildet und nach der Abscheidung des Ferroelektrikums einem
- 15 RTP-Schritt in einer Sauerstoffatmosphäre unterworfen werden, wobei das Verfahren durch folgenden Schritte gekennzeichnet ist:
- (A) Ermittlung der Oxidationsgeschwindigkeit der Haftschrift (2, 3) und des Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Sauerstoff}}(T)$ ) von
- 20 Sauerstoff im Material der Haftschrift (2, 3) in Abhängigkeit von der Temperatur (T);
- (B) Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Silizium}}(T)$ ) von Silizium in dem Material der Haftschrift (2, 3) in Abhängigkeit von der Temperatur und
- 25 (C) Berechnung eines optimalen Temperaturbereichs für den RTP-Schritt aus den zuvor ermittelten beiden Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Sauerstoff}}(T)$  und  $D_{\text{Silizium}}(T)$ ) für eine vorgegebene Schichtdicke ( $d_{\text{BARR}}$ ) und Schichtbreite ( $b_{\text{BARR}}$ ) des Schichtsystems aus Haftschrift (2, 3) und
- 30 Sauerstoffdiffusionsbarriere, so dass während des RTP-Schritts die Silizidierung der Haftschrift schneller abläuft als ihre Oxidation.

(Fig. 3)

---

## Bezugszeichenliste

1	Polysiliziumplug
2	TiSi <sub>2</sub> -Haftschicht
3	Ti-Haftschicht
4	Ir-Sauerstoffdiffusionsbarriere
5	IrO <sub>2</sub> -Sauerstoffdiffusionsbarriere
6	Bottomelektrode des ferroelektrischen Kondensators
7	TEOS-Schicht
10	TiSi-O-Bereich
d <sub>BARR</sub>	Dicke des Schichtsystems 2-5
b <sub>BARR</sub>	halbe Breite des Schichtsystems 2-5
D <sub>Silizium</sub>	Diffusionskoeffizient von Silizium im Material der Schicht 2, 3
D <sub>Sauerstoff</sub>	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Material der Schicht 2, 3

Fig. 1

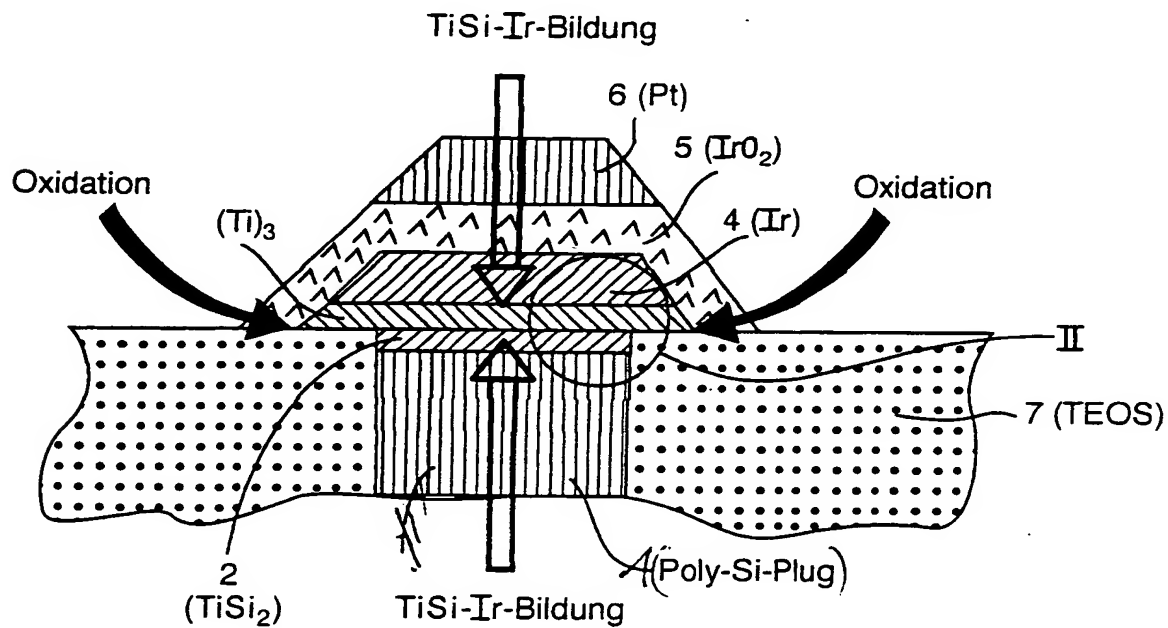


Fig. 2a

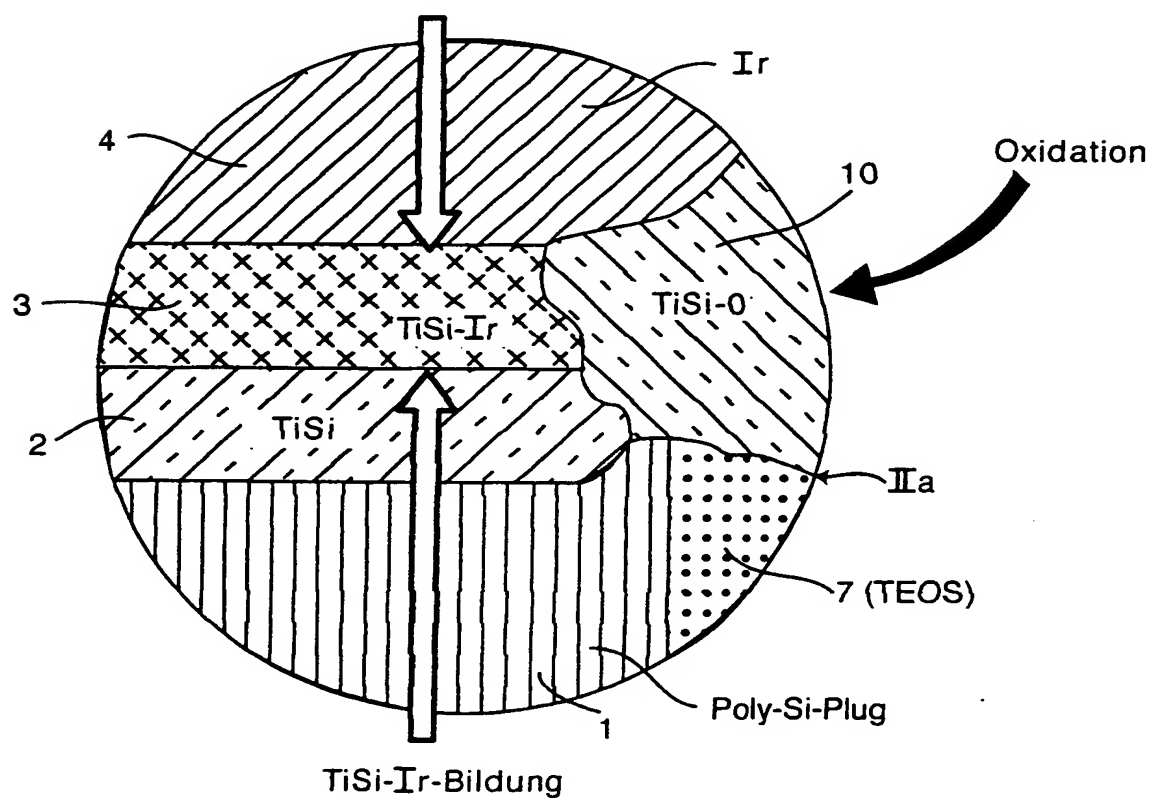


Fig. 2b

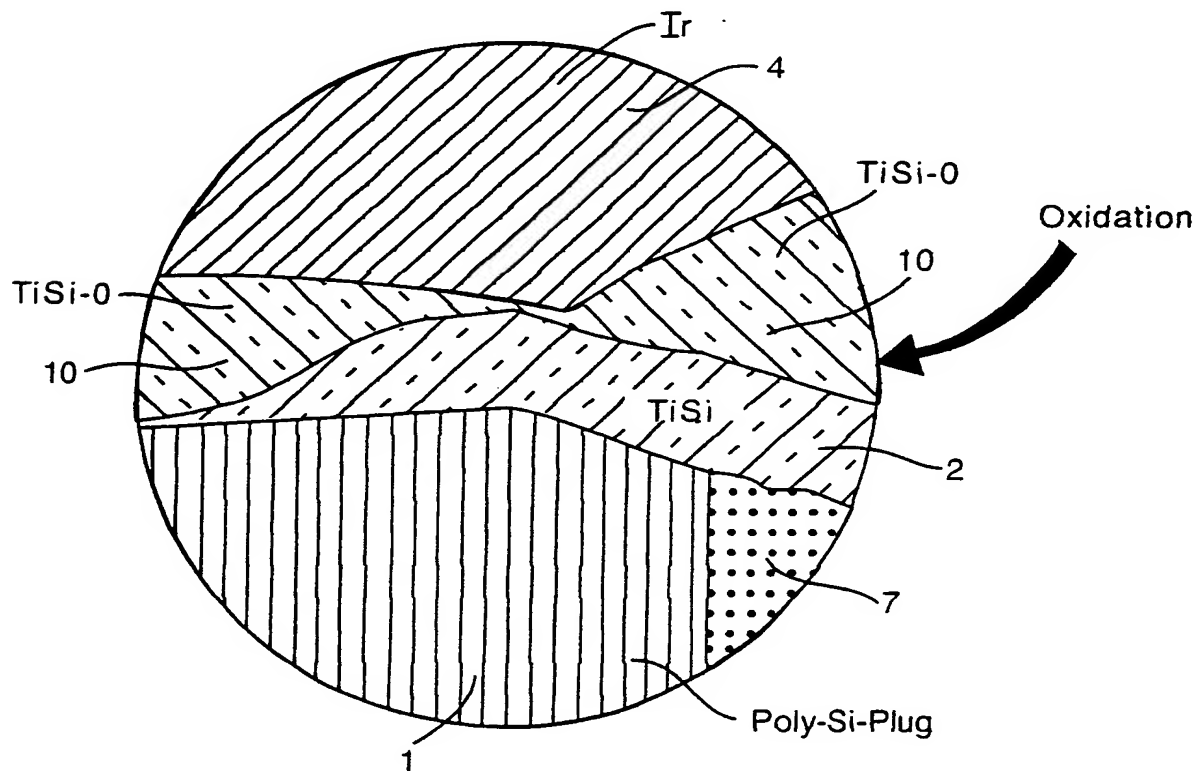


Fig. 3

